

Translation of Category of Cited Documents in attached
foreign language Search Report:

- X: particularly relevant if taken alone
 - Y: particularly relevant if combined with another
document of the same category
 - A: technological background
 - O: non-written disclosure
 - P: intermediate document
 - T: theory or principle underlying the invention
 - E: earlier patent document, but published on, or
after the filing date
 - D: document cited in the application
 - L: document cited for other reasons
-
- &: member of the same patent family, corresponding
document

⑫ 公開特許公報(A)

平4-202316

⑬ Int. Cl.⁵C 08 G 18/42
B 32 B 15/08

識別記号

NDW
1 0 4

庁内整理番号

7602-4 J
7148-4 F

⑭ 公開 平成4年(1992)7月23日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 制振鋼板用樹脂組成物

⑯ 特 願 平2-334411

⑰ 出 願 平2(1990)11月29日

⑱ 発 明 者 管 家 春 水 大阪府枚方市香里ヶ丘8-12-2
 ⑱ 発 明 者 松 村 明 大阪府吹田市樫切山21 D-215
 ⑲ 出 願 人 日本合成化学工業株式 大阪府大阪市北区野崎町9番6号
 会社
 ⑳ 代 理 人 弁理士 朝日奈 宗太 外2名

明 細 書

1 発明の名称

制振鋼板用樹脂組成物

2 特許請求の範囲

- 1 (A) ガラス転移温度が -10°C 以下の飽和ポリエステル(A)、
 (B) ガラス転移温度が 0°C 以上の飽和ポリエステル(B)、および
 (C) 分子中にシアナト基を2個以上含有する多官能性シアン酸エステルおよび該多官能性シアン酸エステルのプレポリマーから選ばれたポリシアナト
 を含有してなり、前記飽和ポリエステル(B)のガラス転移温度と前記飽和ポリエステル(A)のガラス転移温度の差が $10\sim 150^{\circ}\text{C}$ である制振鋼板用樹脂組成物。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は制振鋼板用樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、たとえば電気洗濯機、電気掃除機、自動車、橋梁などのごとく構造的に振動が問題となる分野において、制振材として好適に使用しうる制振鋼板用樹脂組成物に関する。

〔従来の技術〕

構造的に振動が問題となる分野においては一般に制振材が用いられている。このような制振材には、従来から主としてポリエステル-ウレタン系樹脂組成物が用いられている(特開昭63-207809号公報、特開昭63-202613号公報、特開昭63-48321号公報、特開昭62-295949号公報)。

しかしながら、ポリエステル-ウレタン系樹脂組成物は、塗工時の適性な粘度を保持しうる時間、いわゆる可使時間が短かったり、系の粘度が高くなったりして塗工作業性に劣り、その結果、えられる塗工膜に塗工ムラや表面の平滑性が低下するという問題がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、塗工作業性にすぐれかつ、制振材として重要な制振温度幅が広く、また基材との接着性にもすぐれた制振鋼板用樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、(A) ガラス転移温度が -10°C 以下の飽和ポリエステル(A)、

(B) ガラス転移温度が 0°C 以上の飽和ポリエステル(B)、および

(C) 分子中にシアナト基を2個以上含有する多官能性シアン酸エステルおよび該多官能性シアン酸エステルのプレポリマーから選ばれたポリシアナト

を含有してなり、前記飽和ポリエステル(B)のガラス転移温度と前記飽和ポリエステル(A)のガラス転移温度の差が $10\sim 150^{\circ}\text{C}$ である制振鋼板用樹脂組成物に関する。

〔作用および実施例〕

和ポリエステル(B)が用いられているため、えられる制振材の制振領域が非常に広いことが特徴としてあげられる。

前記飽和ポリエステル(A)は、ガラス転移温度が -10°C 以下のものである。かかるガラス転移温度は、 -10°C よりも高いばあいには、常温付近での制振特性が不足する。好ましいガラス転移温度は、 $-80\sim -10^{\circ}\text{C}$ 、なかんづく $-70\sim -10^{\circ}\text{C}$ である。また、前記飽和ポリエステル(A)の数平均分子量は、あまりにも大きいばあいには、塗工性が不良となり、またあまりにも小さいばあいには、十分な制振特性がえられにくくなるので、通常 $1000\sim 50000$ 、なかんづく $2000\sim 30000$ であるのが好ましい。

前記飽和ポリエステル(A)は、たとえばジカルボン酸とポリオールとを反応させることによりえられる。

前記ジカルボン酸としては、たとえばテレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカ

ルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸；1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸；コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸；p-オキシ安息香酸などのオキシカルボン酸などがあげられ、これらのジカルボン酸は、単独でまたは2種以上を混合して用いられる。

また、前記ポリオールとしては、たとえばネオペンチルグリコール、ネオペンチルグリコールヒドロキシビバレート、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチルペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、ジエチレングリコールなどの脂肪族グリコール；1,4-シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメチロ

のように、

(A) ガラス転移温度が -10°C 以下の飽和ポリエステル(A)、

(B) ガラス転移温度が 0°C 以上の飽和ポリエステル(B)、および

(C) 分子中にシアナト基を2個以上含有する多官能性シアン酸エステルおよび該多官能性シアン酸エステルのプレポリマーから選ばれたポリシアナトを含有したものである。

このように、本発明の制振鋼板用樹脂組成物は、ポリエステルとシアナト化合物のブレンド系の樹脂組成物であるため、その粘度はポリエステルの粘度に近く、塗工作業性が良好であり、しかもえられる制振材は、従来のものと比較して何ら遜色のない物性を有するものである。

また、本発明においては、ガラス転移温度が異なり、かつ非相溶性の2種類の飽和ポリエステル、すなわち飽和ポリエステル(A)および飽

ールなどの脂環族ジオール；ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、ビスフェノールSのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールSのプロピレンオキサイド付加物などの芳香環含有グリコールなどがあげられ、これらのポリオールは単独でまたは2種以上を混合して用いられる。

前記ジカルボン酸とポリオールとの比率は、通常モル比で1.0 : 1.0 ~ 1.0 : 3.0、なかんづく1.0 : 1.05 ~ 1.0 : 2.0 となるように調整することが好ましい。

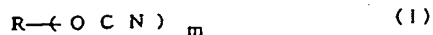
前記飽和ポリエステル(B)は、ガラス転移温度が0℃以上のものである。かかるガラス転移温度は、0℃よりも低いばあいには、常温以上の温度での制振特性がえられがなくなる。好ましいガラス転移温度は、0 ~ 100℃、なかんづく10 ~ 100℃である。また、前記飽和ポリエステル(B)の数平均分子量は、あまりにも大きいばあいには、塗工性が不良となり、またあまり

領域における制振特性が低下する。なお、前記差($T_B - T_A$)は、好ましくは20 ~ 120℃、なかんづく20 ~ 100℃である。

前記飽和ポリエステル(A)と前記飽和ポリエステル(B)の配合割合は、通常重量比で0.5 : 99.5 ~ 99.5 : 0.5、好ましくは10 : 90 ~ 90 : 10、さらに好ましくは20 : 80 ~ 80 : 20であることが望ましい。

飽和ポリエステル(A)の割合が前記範囲外であるばあいには、制振特性を示す温度幅の広域化が望めなくなる。

前記分子中にシアナト基を2個以上含有する多官能性シアン酸エステルの代表例としては、たとえば一般式(1)：



(式中、Rは芳香族の有機基、mは2以上、好ましくは2または3の整数を示す)で表わされるものがあげられる。前記多官能性シアン酸エステルの具体例としては、たとえば1,3-ジシアナトベンゼン、1,4-ジシアナトベンゼン、1,3-

にも小さいばあいには、充分な制振特性がえられなくなるので、通常1000 ~ 50000、なかんづく1000 ~ 30000であるのが好ましい。

前記飽和ポリエステル(B)は、たとえばジカルボン酸とポリオールとを反応させることによりえられる。

前記ジカルボン酸およびポリオールとしては、たとえば前記した飽和ポリエステル(A)を調製する際に用いられるものが例示される。

前記ジカルボン酸とポリオールとの比率は、通常モル比で1.0 : 1.0 ~ 1.0 : 3.0、なかんづく1.0 : 1.05 ~ 1.0 : 2.0 となるように調整することが好ましい。

前記飽和ポリエステル(B)のガラス転移温度(T_B)と前記飽和ポリエステル(A)のガラス転移温度(T_A)の差($T_B - T_A$)は、10 ~ 150℃となるように調整される。かかる差($T_B - T_A$)が10℃よりも小さいばあいには、制振特性を示す温度領域がせまくなる傾向があり、また150℃をこえるばあいには、その温度

5-トリシアナトベンゼン、1,3-ジシアナトナフタレン、1,4-ジシアナトナフタレン、1,6-ジシアナトナフタレン、1,8-ジシアナトナフタレン、2,6-ジシアナトナフタレン、2,7-ジシアナトナフタレン、1,3,6-トリシアナトナフタレン、4,4'-ジシアナトビフェニル、ビス(4-ジシアナトフェニル)メタン、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジクロロ-4-シアナトフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-シアナトフェニル)プロパン、ビス(4-シアナトフェニル)エーテル、ビス(4-シアナトフェニル)チオエーテル、ビス(4-シアナトフェニル)スルホン、トリス(4-シアナトフェニル)ホスファイト、トリス(4-シアナトフェニル)ホスフェート、ノボラックとハロゲン化シアンの反応生成物などがあげられる。

また、前記多官能性シアン酸エステルは、鉍酸、ルイス酸、炭酸ナトリウム、塩化リチウムなどの塩類、トリブチルホスフィンなどのリン

酸エステル類などの存在下に重合させてえられるプレポリマーとして用いることができる。これらのプレポリマーは、一般に前記シアン酸エステル中のシアン基が三量化することによって形成されるsym-トリアジン環を分子中に有している。本発明においては、数平均分子量300～6000の前記プレポリマーを用いるのが好ましい。

また、前記多官能性シアン酸エステルは、アミンとのプレポリマーのかたちでも用いることができる。好適に用いるアミンとしては、たとえばメタまたはパラフェニレンジアミン、メタまたはパラキシリレンジアミン、1,4-または1,3-シクロヘキサレンジアミン、ヘキサヒドロキシリレンジアミン、4,4'-ジアミノビフェニル、ビス(4-アミノフェニル)メタン、ビス(4-アミノフェニル)エーテル、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)

プロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-クロロフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-クロロフェニル)メタン、2,2-ビス(4-アミノ-3,5-ジプロモフェニル)プロパン、ビス(4-アミノフェニル)フェニルメタン、3,4-ジアミノフェニル-4-アミノフェニルメタン、1,1-ビス(4-アミノフェニル)-1-フェニルエタンなどがあげられる。

前記多官能性シアン酸エステル、そのプレポリマーおよびアミンとのプレポリマーは、混合物として用いることができる。

前記飽和ポリエステル(A)および飽和ポリエステル(B)とポリシアナトとは、通常70:30～99.5:0.5、好ましくは80:20～99:1の重量比で混合して用いられる。なお、飽和ポリエステル(A)および飽和ポリエステル(B)の割合が前記範囲よりも小さいばあいには、充分な制振特性がえられず、また前記範囲よりも大きいばあいには、基材との接着強度や耐熱性が低下す

る傾向がある。

前記飽和ポリエステル(A)および飽和ポリエステル(B)ならびに前記ポリシアナトを配合することにより、本発明の制振鋼板用樹脂組成物がえられるが、使用に際しては、通常、前記制振鋼板用樹脂組成物は溶剤に溶解して用いられる。このように本発明の制振鋼板用樹脂組成物を溶剤に溶解して用いるばあいには、通常濃度が10～80%（重量%、以下同様）、なかんづく20～70%となるように調整される。前記溶剤としては、たとえばトルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、イソホロン、シクロヘキサノンなどがあげられる。

なお、本発明の制振鋼板用樹脂組成物には、必要により各種充填剤、カップリング剤、レベリング剤、着色剤などを適宜配合してもよい。

つぎに本発明の制振鋼板用樹脂組成物を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

実施例 1

イソフタル酸0.55モル、セバシン酸0.45モル、エチレングリコール0.52モル、ネオペンチルグリコール0.25モルおよびトリエチレングリコール0.23モルからなる飽和ポリエステル(A)（ガラス転移温度：-20℃、数平均分子量：20000）と、テレフタル酸0.8モル、イソフタル酸0.2モル、エチレングリコール0.75モルおよびトリシクロデカンジメチロール0.25モルからなる飽和ポリエステル(B)（ガラス転移温度：90℃、数平均分子量：10000）とを重量比で50:50の割合で混合した。

前記飽和ポリエステル(A)および飽和ポリエステル(B)の混合物の40%シクロヘキサノン溶液中の樹脂固形分95重量部に対して、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン（三菱ガス化学製、BT2000）を5重量部混合して制振鋼板用樹脂組成物の塗工液をえた。

まず塗工液についてその安定性を調べたのち、えられた塗工液をロールコーターを用いて鋼板

上に乾燥後の塗膜の厚さが $50\mu\text{m}$ となるように塗布し、熱風乾燥機を用いて 180°C で3分間乾燥した。このときの塗膜の状態を調べた。さらにこの鋼板の塗膜上に、塗膜が形成されていない鋼板を重ね合わせ、 10 kg/cm^2 の圧力で 230°C の温度で3分間熱処理を施し、2枚の鋼板のあいだに樹脂層が形成された複合鋼板をえた。

えられた複合鋼板の物性として制振ピーク温度、最大損失係数、損失 0.1 以上の温度幅、T剥離強度および剪断強度の制振特性を調べた。その結果を第1表に示す。

なお、各種物性の測定法はつぎのとおりである。

(イ) 塗工液の安定性

塗工液を 40°C にて放置し、ゲル化が起きるまでの時間を測定する。

(ロ) 塗工ムラ

目標とした塗膜厚さと現実の塗膜厚さとの差(μm)で示す。

(ハ) 塗面状態

ステル(A) (ガラス転移温度： -10°C 、数平均分子量：20000)と、イソフタル酸 0.55 モル、セバシン酸 0.45 モル、エチレングリコール 0.85 モルおよびトリシクロデカンジメチロール 0.15 モルからなる飽和ポリエステル(B) (ガラス転移温度： 0°C 、数平均分子量：20000)とを重量比で $50:50$ の割合で混合した。

前記飽和ポリエステル(A)および飽和ポリエステル(B)の混合物の 40% シクロヘキサノン溶液中の樹脂固形分 95 重量部に対して、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンを 5 重量部混合して制振鋼板用樹脂組成物の塗工液をえた。

えられた塗工液を用いて実施例1と同様にして複合鋼板をえた。

えられた塗工液および複合鋼板の各種物性を実施例1と同様にして調べた。その結果を第1表に示す。

実施例3

イソフタル酸 0.7 モル、セバシン酸 0.3 モル、エチレングリコール 0.2 モルおよびトリエチレ

目視によってその塗面状態を観察する。

(ニ) 制振特性

B & K社製の制振性自動測定システムを用い、周波数 250Hz にて各種温度における損失係数を求めることにより測定する。

(i) 制振ピーク温度は、最大の損失係数を示したときの温度である。

(ii) 損失 0.1 以上の温度幅は、損失係数が 0.1 以上にとどまっている温度の範囲で示す。

(iii) T剥離強度($\text{kgf}/25\text{mm}$) : JISK-6854に準じる(ただし、試料片幅は 25mm 、引張速度は $10\text{mm}/\text{min}$ である)。

(iv) 剪断強度(kgf/cm^2) : JISK-6850に準じる(ただし、試料片の縦幅は 10mm 、横幅は 35mm 、引張速度は $5\text{mm}/\text{min}$ である)。

実施例2

テレフタル酸 0.5 モル、イソフタル酸 0.5 モル、エチレングリコール 0.45 モルおよびトリエチレングリコール 0.55 モルからなる飽和ポリエ

ステル(A) (ガラス転移温度： -60°C 、数平均分子量：2000)と、テレフタル酸 0.5 モル、イソフタル酸 0.55 モル、エチレングリコール 0.75 モルおよびトリシクロデカンジメチロール 0.25 モルからなる飽和ポリエステル(B) (ガラス転移温度： 90°C 、数平均分子量：15000)とを重量比で $40:60$ の割合で混合した。

前記飽和ポリエステル(A)および飽和ポリエステル(B)の混合物の 40% シクロヘキサノン溶液中の樹脂固形分 90 重量部に対して、1,6-ジシアナトナフタレンを 10 重量部混合して制振鋼板用樹脂組成物の塗工液をえた。

えられた塗工液を用いて実施例1と同様にして複合鋼板をえた。

えられた塗工液および複合鋼板の各種物性を実施例1と同様にして調べた。その結果を第1表に示す。

実施例4

イソフタル酸 0.55 モル、セバシン酸 0.45 モル、

エチレングリコール0.52モル、ネオペンチルグリコール0.25モルおよびトリエチレングリコール0.23モルからなる飽和ポリエステル(A) (ガラス転移温度: -20℃、数平均分子量: 20000) と、テレフタル酸0.25モル、イソフタル酸0.5モル、セバシン酸0.25モル、エチレングリコール0.5モル、ネオペンチルグリコール0.25モルおよびトリシクロデカンジメチロール0.25モルからなる飽和ポリエステル(B) (ガラス転移温度: 30℃、数平均分子量: 15000) とを重量比で80:40の割合で混合した。

前記飽和ポリエステル(A) および飽和ポリエステル(B) の混合物の40%シクロヘキサノン溶液中の樹脂固形分80重量部に対して、1,4-ジシアナトベンゼンを20重量部混合して制振鋼板用樹脂組成物の塗工液をえた。

えられた塗工液を用いて実施例1と同様にして複合鋼板をえた。

えられた塗工液および複合鋼板の各種物性を実施例1と同様にして調べた。その結果を第1

表に示す。

比較例1

実施例1で用いたのと同じポリエステル95重量部およびポリイソシアネート化合物(コロネートL、日本ポリウレタン(株)製、樹脂固形分: 70%、イソシアネート濃度: 11.5%) 7.1重量部を混合して制振鋼板用樹脂組成物の塗工液をえた。

つぎに、えられた塗工液を用いて実施例1と同様にして複合鋼板を作製し、その物性および塗工液の各種物性を実施例1と同様にして調べた。その結果を第1表に示す。

比較例2

アジピン酸100モルおよびネオペンチルグリコール100モルからなるポリエステルジオール(水酸基価: 56KOHmg/g、数平均分子量: 2000)を用意した。

温度計、攪拌機および還流式冷却器を備えた反応容器中に、トルエン50重量部およびメチルエチルケトン50重量部を仕込み、ついで前記ポ

リエステルジオール100重量部を加えて溶解した。

つぎにイソホロンジイソシアネート16.5重量部およびジブチル錫ジラウレート0.02重量部を加え、70~80℃で3時間反応させたのち、4,4'-ジアミノジフェニルメタン5重量部を加え、70~80℃でさらに4時間反応させた。この間、粘度の上昇にあわせてトルエン94重量部およびメチルエチルケトン94重量部を加え、樹脂固形分濃度を30%とした。

えられたポリウレタン(ガラス転移温度: -32℃、数平均分子量: 52000)を用いて実施例1と同様にして複合鋼板を作製し、その物性および塗工液の各種物性を実施例1と同様にして調べた。その結果を第1表に示す。

(以下余白)

表
1

実施例 番号	塗工液の 安定性	塗工ムラ (μm)	塗面状態	制振特性			
				制振ピーク 温度(℃)	最大損失係数 (-)	損失0.1以上の 温度幅(℃)	T制振強度 (kgf/25mm)
1	3週間以上 変化なし	± 2	平滑	20	0.85	120	20.5
2	3週間以上 変化なし	± 2	平滑	30	0.85	85	21
3	3週間以上 変化なし	± 2	平滑	-20	0.85	180以上	17
4	3週間以上 変化なし	± 2	平滑	20	0.80	120	21
比較例 1 2	3週間以上 変化なし	± 2	平滑	20	0.53	75	15.5
	3週間以上 変化なし	± 16	塗工スジ 発生	20	0.52	65	13.5
							切断強度 (kgf/cm ²)
							170
							170
							150
							170
							120
							120

平成4年2月12日

特許庁長官 深沢 亘 殿

第1表に示した結果から明らかなように、実施例でえられた本発明の制振鋼板用樹脂組成物は、広い温度領域にわたってすぐれた制振特性を発揮し、しかも基材との接着性にすぐれかつ塗工性も良好であるから、制振材として好適に使用しうるものであることがわかる。

〔発明の効果〕

本発明の制振鋼板用樹脂組成物は、従来の制振鋼板用樹脂組成物と比較して制振特性、塗工性が良好であるので、制振材として好適に使用しうるものである。

特許出願人 日本合成化学工業株式会社
代理人弁理士 朝日奈宗太 ほか2名

1 事件の表示

平成2年特許願第334411号

2 発明の名称

制振鋼板用樹脂組成物

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住所 大阪市北区野崎町9番6号
名称 (410) 日本合成化学工業株式会社
代表者 大橋 雅一

4 代理人 〒540

住所 大阪府中央区谷町二丁目2番22号
NSビル
氏名 (6522) 弁理士 朝日奈宗太
電話 (06) 943-8922.(代)

ほか2名

F.A. 2.14

5 補正の対象

(1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6 補正の内容

(1) 明細書20頁15行の「100」を「110」と補正する。

以 上

XP-002287569

AN - 1992-295481 [36]

A - [001] 014 038 04- 040 075 143 144 151 153 155 157 161 163 164 166 169
170 171 174 208 225 42& 47& 477 504 53& 54& 551 560 562 567 57& 571
575 583 589 597 600 604 608 623 626 627 629 641 672 684 720 722 723 724
AP - JP19900334411 19901129; [Previous Publ. JP4202316]; JP19900334411
19901129

CPY - NISY

DC - A23 A82 M13 P73

FS - CPI;GMPI

IC - B32B15/08 ; C08G18/42 ; C08G73/00 ; C09D5/00 ; C09D179/00

KS - 0004 0016 0020 0037 0218 0231 1291 1311 1319 1329 1335 1452 1458 1462
1920 2585 2623 2633 2667 2668 2718 2728 2736 2743 2751 2763 2829 3075
3252 3300

MC - A05-E01D A05-J02 A07-A03A A12-H09 M13-H05

PA - (NISY) NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO

PN - JP3017798B2 B2 20000313 DW200017 C08G73/00 007pp
- JP4202316 A 19920723 DW199236 C08G18/42 007pp

PR - JP19900334411 19901129

XA - C1992-131511

XIC - B32B-015/08 ; C08G-018/42 ; C08G-073/00 ; C09D-005/00 ; C09D-179/00

XP - N1992-226114

AB - J04202316 A resin compsn. comprises (A) a satd. polyester having Tg up to -10 deg.C, (B) a satd. polyester having Tg of at least 0 deg.C and (C) a polycyanate of polyfunctional cyanic acid esters bearing at least two cyanato gps. per mol. and prepolymers of the polyfunctional cyanic acid esters with a temp. difference between Tg of (A) and (B) of between 10-150 deg.C.

- USE/ADVANTAGE - The compsns. have improved damping properties, improved application properties, a wide damping temp. range and good adhesion to substrates and are useful for vacuum cleaners and electric washers, cars and bridges.

- In an example, 95 pts. wt. on the basis of the solid of 40% cyclohexanone soln. of a satd. polyester with Tg -20 deg.C and Mn mol. wt. of 20000 consisting of 0.55 mol isophthalic acid, 0.45 mol sebacic acid, 0.52 mol ethylene glycol, 0.25 mol neopentyl glycol and 0.23 mol triethylene glycol and a satd. polyester with Tg 90 deg.C and a Mn of 10000 consisting of 0.8 mol terephthalic acid, 0.2 mol isophthalic acid, 0.75 mol ethylene glycol and 0.25 mol tricyclo decane dimethylol at a ratio of 50:50 by wt. and 5 pts. wt. 2,2-bis(4-cyanatophenyl)propane were mixed to give a resin compsn.. A composite sheet steel of two pieces of sheet steel sandwiching a layer of the resin compsn. between them had a max. damping temp. of 20 deg.C, a max. loss factor of 0.85, a temp. range with a loss factor of at least 0.1 of 120 deg.C, a T peeling strength of 20.5 kgf/25mm and a shear strength of 170 kgf/cmTg(Dwg.0/0)

IW - RESIN COMPOSITION DAMP SHEET STEEL CONTAIN TWO POLYESTER GLASS
TRANSITION TEMPERATURE POLY CYANATE POLYFUNCTIONAL CYANIC ACID ESTER
IKW - RESIN COMPOSITION DAMP SHEET STEEL CONTAIN TWO POLYESTER GLASS
TRANSITION TEMPERATURE POLY CYANATE POLYFUNCTIONAL CYANIC ACID ESTER

NC - 001

OPD - 1990-11-29

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] (A) The resin constituent for laminated damping steel sheets whose difference of the glass transition temperature of said saturated polyester (B) and the glass transition temperature of said saturated polyester (A) saturated polyester (A) -10 degrees C or less and (B) glass transition temperature come for glass transition temperature to contain polish ANATO chosen from the prepolymer of saturated polyester (B) 0 degrees C or more, the polyfunctional cyanic-acid ester which contains two or more cyanate groups in the (C) molecule, and this polyfunctional cyanic-acid ester, and is 10-150 degrees C.

Above sentence is too strange. I re-translated here.

[Claim 1]

The resin constituent for laminated damping steel sheets contains (A), (B), (C).

(A) is saturated polyester whose glass transition temperature is less than -10 degrees C.

(B) is saturated polyester whose glass transition temperature is more than 0 degrees C.

(C) Polycyanate that is selected from the polyfunctional cyanic-acid ester which contains two or more cyanate groups in the (C) molecule, and the prepolymer of polyfunctional cyanic-acid

In addition to that, the resin constituent for laminated damping steel sheets, which contains two different polyester, which has the difference of the glass transition temperature is from 10 degree to 150 degree.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Industrial Application]

This invention relates to the resin constituent for laminated damping steel sheets. In the field from which vibration poses a problem structurally, it is related with the resin constituent for laminated damping steel sheets which can be suitably used as a sound deadener in more detail like an electric washing machine, a vacuum cleaner, an automobile, a bridge, etc.

[Description of the Prior Art]

Generally in the field from which vibration poses a problem structurally, the sound deadener is used. The polyester polyurethane system resin constituent is mainly used for such a sound deadener from the former (JP,63-207809,A, JP,63-202613,A, JP,63-48321,A, JP,62-295949,A).

However, a polyester polyurethane system resin constituent has the problem that the smooth nature of coating nonuniformity or a front face falls in the coating film which the time amount which can hold viscosity [fitness / at the time of coating], and the so-called working life are short, or the viscosity of a system becomes high, and is inferior to coating workability, consequently is obtained.

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

It is made in view of said conventional technique, and it excels in coating workability, and vibration-deadening temperature width of face of this invention important as a sound deadener is wide, and it aims at offering the resin constituent for laminated damping steel sheets excellent also in the adhesive property with a base material.

[The means for solving a technical problem]

(A) glass transition temperature comes to contain polish ANATO chosen from the prepolymer of saturated polyester (B) 0 degrees C or more, the polyfunctional cyanic-acid ester which contains two or more cyanate groups in the (C) molecule, and this polyfunctional cyanic-acid ester, and, as for this invention, saturated polyester (A) -10 degrees C or less and (B) glass transition temperature are related [glass transition temperature] with the resin constituent for laminated damping steel sheets which is 10-150 degrees C by the difference of the glass transition temperature of said saturated polyester (B), and the glass transition temperature of said saturated polyester (A).

[Function and Example(s)]

The resin constituent for laminated damping steel sheets of this invention contains polish ANATO as which saturated polyester (A) -10 degrees C or less and (B) glass transition temperature were chosen for (A) glass transition temperature from the prepolymer of saturated polyester (B) 0 degrees C or more, the polyfunctional cyanic-acid ester which contains two or more cyanate groups in the (C) molecule, and

this polyfunctional cyanic acid ester, as described above.

Thus, since the resin constituent for laminated damping steel sheets of this invention is a resin constituent of the blend system of polyester and a SHIANATO compound, the viscosity has near and good coating workability to the viscosity of polyester, and the sound deadener moreover obtained has the physical properties which are equal in any way as compared with the conventional thing.

Moreover, in this invention, since glass transition temperature differs and the saturated polyester which is two kinds of immiscible nature, i.e., saturated polyester, (A), and saturated polyester (B) are used, it is raised as a description that the vibration-deadening field of the sound deadener obtained is very large.

The glass transition temperature of said saturated polyester (A) is a thing -10 degrees C or less. This glass transition temperature runs short of the vibration-deadening properties near ordinary temperature, when higher than -10 degrees C. Desirable glass transition temperature is -80--10 degree C and *****-70--10 degree C. Moreover, since as for the number average molecular weight of said saturated polyester (A) coating nature becomes poor, and sufficient vibration-deadening property becomes is hard to be acquired when too much small when too much large, it is desirable that they are usually 1000-50000, and ***** 2000-30000.

Said saturated polyester (A) is obtained by making dicarboxylic acid and polyol react.

As said dicarboxylic acid **, for example, a terephthalic acid, isophthalic acid, an alt.phthalic acid, 1, 5-naphthalene dicarboxylic acid, 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, 4, and 4'-biphenyl dicarboxylic acid, Aromatic series dicarboxylic acid, such as 5-sodium sulfoisophtharate; 1, 4-cyclohexane dicarboxylic acid, Alicycle group dicarboxylic acid, such as 1, 3-cyclohexane dicarboxylic acid, 1, and 2-cyclohexane dicarboxylic acid; A succinic acid, Hydroxy acid, such as aliphatic series dicarboxylic acid; p-oxy-benzoic acids, such as an adipic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, dodecane dicarboxylic acid, and dimer acid, etc. is raised, and these dicarboxylic acid is independent, or it mixes two or more sorts and is used.

Moreover, it is said polyol. **, for example, neopentyl glycol, the neopentyl glycol hydroxy pivalate, Ethylene glycol, propylene glycol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 3-methyl pentanediol, Aliphatic series glycols, such as 1,6-hexanediol, 1, 9-nonane diol, and a diethylene glycol; 1, 4-cyclohexane dimethanol, Alicycle group diols, such as tricyclodecanedimethylol; The ethyleneoxide addition product of bisphenol A, Ring content glycols, such as a propylene oxide addition product of bisphenol A, an ethyleneoxide addition product of Bisphenol S, and a propylene oxide addition product of Bisphenol S, etc. are raised, and such polyols are independent, or they mix two or

more sorts and are used.

As for the ratio of said dicarboxylic acid and polyol, it is desirable to adjust so that it may usually become 1.0:1.0 to 1.0:3.0 and ***** 1.0:1.05 to 1.0:2.0 by the mole ratio.

The glass transition temperature of said saturated polyester (B) is a thing 0 degrees C or more. As for this glass transition temperature, when lower than 0 degree C, the vibration-deadening property in the temperature beyond ordinary temperature becomes is hard to be acquired. Desirable glass transition temperature is 0-100 degrees C and 10-100 degree C of *****. Moreover, since coating nature becomes poor, and sufficient vibration-deadening property is no longer acquired when too much small when too much large, as for the number average molecular weight of said saturated polyester (B), it is desirable that they are usually 1000-50000, and ***** 1000-30000.

Said saturated polyester (B) is obtained by making dicarboxylic acid and polyol react.

What is used in case the saturated polyester (A) described above, for example is prepared as said dicarboxylic acid and polyol is illustrated.

As for the ratio of said dicarboxylic acid and polyol, it is desirable to adjust so that it may usually become 1.0:1.0 to 1.0:3.0 and ***** 1.0:1.05 to 1.0:2.0 by the mole ratio.

The difference (TB-TA) of the glass transition temperature (TB) of said saturated polyester (B) and the glass transition temperature (TA) of said saturated polyester (A) is adjusted so that it may become 10-150 degrees C. In there being an inclination for the temperature field which shows a vibration-deadening property to become narrow when this difference (TB-TA) is smaller than 10 degrees C and surpassing 150 degrees C, the vibration-deadening property in the temperature field falls. In addition, said differences (TB-TA) are 20-120 degrees C and 20-100 degree C of ***** preferably.

the blending ratio of coal of said saturated polyester (A) and said saturated polyester (B) -- usually -- a weight ratio -- 0.5:99.5 to 99.5:0.5 -- it is preferably desirable 10:90-90:10, and that it is 20:80-80:20 still more preferably.

It becomes impossible to desire broadening of the temperature width of face the rate of saturated polyester (A) indicates a vibration-deadening property to be in [said] being out of range.

As an example of representation of the polyfunctional cyanic-acid ester which contains two or more cyanate groups in said molecule, it is a general formula (I), for example. :
$$R^{**}OCN_m \text{ (I)}$$

What is expressed with (R shows the organic radical of aromatic series among a formula,

and m shows the integer of 2 or 3 preferably two or more) is raised. As the example of said polyfunctional cyanic-acid ester, For example, 1, 3-JISHIANATO benzene, 1, 4-JISHIANATO benzene, 1, 3, 5-TORISHIANATO benzene, 1, 3-JISHIANATO naphthalene, 1, 4-JISHIANATO naphthalene, 1, 6-JISHIANATO naphthalene, 1, 8-JISHIANATO naphthalene, 2, 6-JISHIANATO naphthalene, 2, 7-JISHIANATO naphthalene, 1 and 3, 6-TORISHIANATO naphthalene, 4 and 4'-JISHIANATOBI phenyl, screw (4-JISHIANATO phenyl) methane, 2 and 2-screw (4-SHIANATO phenyl) propane, 2, and 2-screw (3, 5-dichloro-4-SHIANATO phenyl) propane, 2 and 2-screw (3, 5-dibromo-4-SHIANATO phenyl) propane, The screw (4-SHIANATO phenyl) ether, a screw (4-SHIANATO phenyl) thioether, The resultant of a screw (4-SHIANATO phenyl) sulfone, tris (4-SHIANATO phenyl) phosphite, tris (4-SHIANATO phenyl) phosphate, a novolak, and halogenation cyanogen etc. is raised.

Moreover, said polyfunctional cyanic-acid ester can be used as a prepolymer which is made to carry out a polymerization to the bottom of existence of phosphoric ester, such as salts, such as a mineral acid, Lewis acid, a sodium carbonate, and a lithium chloride, and tributyl phosphine, and is obtained. These prepolymers have in the molecule the sym-triazine ring formed when the cyanogen radical in said cyanic-acid ester generally quantifies three times. In this invention, it is desirable to use said prepolymer of number average molecular weight 300-6000.

Moreover, said polyfunctional cyanic-acid ester can be used also in the form of a prepolymer with an amine. As the amine which can be used suitably **, for example, meta, or a p phenylenediamine, meta, or PARAKI silylene diamine, 1 and 4- or 1, 3-cyclohexanediamine, hexahydro xylylene diamine, A 4 and 4'-diamino biphenyl, screw (4-aminophenyl) methane, The screw (4-aminophenyl) ether, a screw (4-aminophenyl) sulfone, Screw (4-amino-3-methylphenyl) methane, screw (4-amino -3, 5-dimethylphenyl) methane, Screw (4-aminophenyl) cyclohexane, 2, and 2-screw (4-aminophenyl) propane, 2 and 2-screw (4-amino-3-methylphenyl) propane, 2, and 2-screw (4-amino-3-chlorophenyl) propane, Screw (4-amino-3-chlorophenyl) methane, 2, and 2-screw (4-amino -3, 5-dibromo phenyl) propane, Screw (4-aminophenyl) phenylmethane, 3, 4-diamino phenyl-4-aminophenyl methane, 1, and 1-screw (4-aminophenyl)-1-phenyl ethane etc. is raised.

Said polyfunctional cyanic-acid ester, its prepolymer, and the prepolymer with an amine can be used as mixture.

said saturated polyester (A) and saturated polyester (B), and polish ANATO -- usually -- 70:30 to 99.5:0.5 -- it is preferably mixed and used by the weight ratio of 80:20-99:1. In addition, when the rate of saturated polyester (A) and saturated polyester (B) is smaller

than said range, there is an inclination for sufficient vibration-deadening property not to be acquired, and for bond strength with a base material and thermal resistance to fall in being larger than said range.

Although the resin constituent for laminated damping steel sheets of this invention is obtained by blending said saturated polyester (A), saturated polyester (B), and said polish ANATO, on the occasion of use, said resin constituent for laminated damping steel sheets is usually dissolved and used for a solvent. thus, when dissolving and using the resin constituent for laminated damping steel sheets of this invention for a solvent, it is adjusted so that concentration may usually serve as 20 - 70% of ***** 10 to 80% (% of the weight and the following -- the same). As said solvent, toluene, a xylene, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, ethyl acetate, an isophorone, a cyclohexanone, etc. are raised, for example.

In addition, various bulking agents, a coupling agent, a leveling agent, a coloring agent, etc. may be suitably blended with the resin constituent for laminated damping steel sheets of this invention as occasion demands.

Although the resin constituent for laminated damping steel sheets of this invention is further explained to a detail based on an example below, this invention is not limited only to this example.

EXAMPLE

Example 1 Saturated polyester set to the saturated polyester (A) which consists of 0.55 mols of isophthalic acid, 0.45 mols of sebacic acids, 0.52 mols of ethylene glycol, 0.25 mols of neopentyl glycol, and 0.23 mols of triethylene glycols, and (glass-transition-temperature: 20 degree C, number-average-molecular-weight: 20000) from 0.8 mols of terephthalic acids, 0.2 mols of isophthalic acid, 0.75 mols of ethylene glycol, and 0.25 mols of tricyclodecanedimethylol (B) (glass transition temperature: 90 degrees C, number-average-molecular-weight: 10000) It mixed at a rate of 50:50 by the weight ratio.

Five weight sections mixing of the 2 and 2-screw (4-SHIANATO phenyl) propane (the Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. make, BT2000) was carried out to the resin solid content 95 weight section in a solution at 40% cyclohexanone of the mixture of said saturated polyester (A) and saturated polyester (B), and the coating liquid of the resin constituent for laminated damping steel sheets was obtained.

After investigating the stability about coating liquid first, the obtained coating liquid was applied so that the thickness of the paint film after drying on a steel plate might be set to 50 micrometers using a roll coater, and it dried for 3 minutes at 180 degrees C using hot air drying equipment. The condition of the paint film at this time was investigated. Furthermore, the steel plate with which the paint film is not formed on the paint film of this steel plate was performed by superposition and the pressure of 10kg/cm², heat treatment was performed for 3 minutes at the temperature of 230 degrees C, and the composite-steel plate with which the resin layer was formed between the steel plates of two sheets was obtained.

The vibration-deadening property of vibration-deadening peak temperature, the maximum loss factor, 0.1 or more loss temperature width of face, T peel strength, and shear strength was investigated as physical properties of the obtained composite-steel plate. The result is shown in the 1st table.

In addition, the measuring method of various physical properties is as follows.

(b) Stability of coating liquid Time amount until it leaves coating liquid at 40 degrees C and gelation starts it is measured.

(b) Coating nonuniformity The difference (micrometer) of target paint film thickness and actual paint film thickness shows.

(c) Painted-surface condition The painted-surface condition is observed by viewing.

(d) Vibration-deadening property It measures using the vibration-deadening nature automatical measurement system made from B&K by asking for the loss factor in various temperature on the frequency of 250Hz.

(i) Vibration-deadening peak temperature is temperature when the maximum loss factor is shown.

(ii) 0.1 or more loss temperature width of face is shown in the range of temperature in which the loss factor remains or more in 0.1.

T peel strength (kgf / 25mm): (iii) Apply to JISK-6854 correspondingly (however, test piece width of face is 25mm, and speeds of testing are 10 mm/min).

(iv) -- shear strength (kgf/cm²): -- it applies to JISK-6850 correspondingly (however, the dips of a test piece are [35mm and the speed of testing of 10mm and breadth] 5 mm/min).

Example 2 The saturated polyester (B) (glass transition temperature: 0 degree C, number-average-molecular-weight:20000) set to the saturated polyester (A) which consists of 0.5 mols of terephthalic acids, 0.5 mols of isophthalic acid, 0.45 mols of ethylene glycol, and 0.55 mols of triethylene glycols, and (glass-transition-temperature:-10 degree C, number-average-molecular-weight:20000)

from 0.55 mols of isophthalic acid, 0.45 mols of ZEBASHIN acids, 0.85 mols of ethylene glycol, and 0.15 mols of tricyclodecanedimethylol was mixed at a rate of 50:50 by the weight ratio

To the resin solid content 95 weight section in 40% cyclohexanone solution of the mixture of said saturated polyester (A) and saturated polyester (B), 5 weight sections mixing of the 2 and 2-screw (4-SHIANATO phenyl) propane was carried out, and the coating liquid of the resin constituent for laminated damping steel sheets was obtained. The various physical properties of the obtained coating liquid and a composite-steel plate were investigated like the example 1. The result is shown in the 1st table.

Example 3 The saturated polyester (B) (glass transition temperature: 90 degrees C, number-average-molecular-weight:15000) set to the saturated polyester (A) which consists of 0.7 mols of isophthalic acid, 0.3 mols of sebacic acids, 0.2 mols of ethylene glycol, and 0.8 mols of triethylene glycols, and (glass-transition-temperature:-60 degree C, number-average-molecular-weight:2000) from 0.5 mols of terephthalic acids, 0.55 mols of isophthalic acid, 0.75 mols of ethylene glycol, and 0.25 mols of tricyclodecanedimethylol was mixed at a rate of 40:60 by the weight ratio.

To the resin solid content 90 weight section in 40% cyclohexanone solution of the mixture of said saturated polyester (A) and saturated polyester (B), 10 weight sections mixing of the 1 and 6-JISHIANATO naphthalene was carried out, and the coating liquid of the resin constituent for laminated damping steel sheets was obtained.

The composite-steel plate was obtained like the example 1 using the obtained coating liquid.

The various physical properties of the obtained coating liquid and a composite-steel plate were investigated like the example 1. The result is shown in the 1st table.

Example 4 0.55 mols of isophthalic acid, 0.45 mols of sebacic acids, The saturated polyester (A) which consists of 0.52 mols of ethylene glycol, 0.25 mols of neopentyl glycol, and 0.23 mols of triethylene glycols, and (glass-transition-temperature:-20 degree C, number-average-molecular-weight:20000), 0.25 mols of terephthalic acids, 0.5 mols of isophthalic acid, 0.25 mols of sebacic acids, Saturated polyester which consists of 0.5 mols of ethylene glycol, 0.25 mols of neopentyl glycol, and 0.25 mols of tricyclodecanedimethylol (B) (glass transition temperature: 30 degrees C, number-average-molecular-weight:15000) It mixed at a rate of 60:40 by the weight ratio. To the resin solid content 80 weight section in 40% cyclohexanone solution of the mixture of said saturated polyester (A) and saturated polyester (B), 20 weight sections mixing of the 1 and 4-JISHIANATO benzene was carried out, and the coating liquid of the resin constituent for laminated damping steel sheets was obtained.

The composite-steel plate was obtained like the example 1 using the obtained coating liquid.

The various physical properties of the obtained coating liquid and a composite-steel plate were investigated like the example 1. The result is shown in the 1st table.

Example 1 of a comparison The same polyester 95 weight section as having used in the example 1 and the poly isocyanate compound (isocyanate [Coronate L, the product made from Japanese Polyurethane, resin solid content:70%, and] concentration: 11.5%) 7.1 weight section were mixed, and the coating liquid of the resin constituent for laminated damping steel sheets was obtained.

Next, the composite-steel plate was produced like the example 1 using the obtained coating liquid, and the physical properties and the various physical properties of coating liquid were investigated like the example 1. The result is shown in the 1st table.

Example 2 of a comparison The polyester diol (hydroxyl value: 56 KOHmg/g, number-average-molecular-weight:2000) which consists of 100 mols of adipic acids and 110 mols of neopentyl glycol was prepared.

The toluene 50 weight section and the methyl-ethyl-ketone 50 weight section were taught into the reaction container equipped with the thermometer, the agitator, and the reflux type condensator, and subsequently said polyester diol 100 weight section was added, and it dissolved.

After adding the isophorone diisocyanate 16.5 weight section and the dibutyl tin JIRAU rate 0.02 weight section next and making it react at 70-80 degrees C for 3 hours, the 4 and 4'-diamino diphenylmethane 5 weight section was added, and it was made to react at 70-80 degrees C for further 4 hours. In the meantime, in accordance with the rise of viscosity, the toluene 94 weight section and the methyl-ethyl-ketone 94 weight section were added, and resin solid content concentration was made into 30%.

The composite-steel plate was produced like the example 1 using the obtained polyurethane (glass transition temperature: -32 degrees C, number-average-molecular-weight:52000), and the physical properties and the various physical properties of coating liquid were investigated like the example 1. The result is shown in the 1st table.

(Table 1 existed in Japanese.)

It turns out that it is what the resin constituent for laminated damping steel sheets of this invention obtained in the example so that clearly from the result shown in the 1st table demonstrates the vibration-deadening property which was excellent over the large

temperature field, and is moreover excellent in adhesive strength with a base material, and can be suitably used as a sound deadener since coating nature is also good.